

51

Int. Cl.:

G 01 n

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 42 I, 3/50

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1938 651

Aktenzeichen: P 19 38 651.7

Anmeldetag: 30. Juli 1969

Offenlegungstag: 25. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Gerät zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentration an organischen Substanzen in Wasser

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Axt, Günther, Dr., 7500 Karlsruhe-Durlach;
Sontheimer, Heinrich, Prof. Dr., 7500-Karlsruhe

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Axt, Günther, Dr., 7500 Karlsruhe-Durlach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

P A T E N T A N M E L D U N GGerät zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentration
an organischen Substanzen in Wasser.

Beim bisherigen Stand der Technik wird zum Zwecke der Bestimmung der Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser eine Vorrichtung benützt, in der nach Einspritzung einer Wasserprobe das Wasser verdampft, die gelöste organische Substanz verbrannt und das gebildete CO_2 in einem Sauerstoffstrom durch einen angeschlossenen, kontinuierlich arbeitenden Gasanalysator gefördert wird. Ein angeschlossener Schreiber registriert für jede eingespritzte Wasserprobe einen CO_2 -Peak, dessen Höhe ein Maß für die gewünschte Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff in der eingespritzten Wasserprobe ist.

Die Leistungsfähigkeit einer solchen Vorrichtung ist durch folgende Merkmale begrenzt:

- a) Es können nur kleine Wasserproben (max. etwa 100 μl) eingespritzt werden, so daß auch die gebildeten CO_2 -Mengen nur klein sind, was eine Begrenzung der Meßempfindlichkeit bedeutet.
- b) Zum Einspritzen muß die Apparatur geöffnet werden, wodurch die Gefahr einer Einschleppung von die Messung fälschenden CO_2 -Spuren aus der Atmosphäre besteht.
- c) Zwischen den Messungen wird die Apparatur von nahezu trockenem Sauerstoff durchströmt, während der Messungen jedoch von einem wasserdampfreichen Gasgemisch, welches völlig andere Adsorptionseigenschaften an den Innenwandungen der Apparatur hat. Die Folge ist eine Adsorption von CO_2 -Spuren an den Innenwänden der Apparatur während der Trockenlaufzeiten und eine teilweise Verdrängung des adsorbierten CO_2 während der Meßzeiten. Das verdrängte CO_2 wird vom Gasstrom

109809/0885

mitgenommen und im Analysator mitgemessen. Es täuscht einen Gehalt an organischen Stoffen in der Wasserprobe vor, der in Wirklichkeit nicht vorhanden ist.

- d) Anorganisch gebundener Kohlenstoff, wie er in allen natürlichen Wässern in Form von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{--} vorliegt, wird grundsätzlich bei der Messung miterfaßt und muß daher entweder vorher entfernt, oder aber gesondert bestimmt und vom Meßergebnis subtrahiert werden. Die Entfernung geschieht durch Ansäuern der Wasserprobe und Ausgasen des gebildeten CO_2 mit Luft oder einem anderen Gas. Dabei werden jedoch flüchtige organische Stoffe mit ausgetrieben, so daß sie der Messung verlorengehen.

Bei der Subtraktion des organisch gebundenen Kohlenstoffs vom Meßwert besteht die bekannte Schwierigkeit der Differenzbildung aus zwei relativ zum Ergebnis großen Zahlen, wobei das Ergebnis nur relativ ungenau erhalten werden kann.

Mit dem Gerät gemäß der Erfindung werden alle genannten Unzulänglichkeiten vor allem dadurch vermieden, daß sowohl die Zugabe des Probewassers, als auch die Verdampfung, Verbrennung und Registrierung kontinuierlich geschehen. Dazu mußte die Apparatur in einer Reihe von konstruktiven Details dieser besonderen Aufgabenstellung angepaßt werden, die z.T. ebenfalls neuartig sind. Aufbau und Arbeitsweise der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich aus den Abbildungen 1-3 und der folgenden Beschreibung erkennen:

Das zu untersuchende Wasser wird kontinuierlich durch die Dosierkapillare 1 in die Apparatur eingebracht. Es gelangt durch die CO_2 -Ausgasungsvorrichtung 2, die Fritte 3 und die Zwischenkapillare 4 in den vorzugsweise aus Quarzglas bestehenden Verdampfungs- und Verbrennungsraum 5, der auf mindestens 400 °C, vorzugsweise auf 600-650 °C erhitzt wird. Zur Heizung dient vorzugsweise ein nicht eingezeichneter außen angebrachter Ofen mit einer Heizwicklung 6. Das Wasser gelangt dann als Dampf in den Nachverbrennungsraum 7, der ebenfalls

109809/0885

auf etwa 600 °C erhitzt wird und mit einem Katalysator 8 gefüllt ist. Als Katalysator dient vorzugsweise platinierter Quarzwolle, da die üblichen platinierten massiven Keramikkörper bei Temperaturwechsel das Quarzgefäß sprengen können. Im angeschlossenen Kühler 9 wird der Wasserdampf wieder kondensiert. Zur Vermeidung der Bildung von Nebeltröpfchen bei der Kondensation in Gegenwart von Luft wird der Kühler mit hydrophilen Füllkörpern, vorzugsweise mit Raschigringen aus Glas, gefüllt. Über den Siphon 10 verläßt das Wasser die Apparatur.

Das bei der Verbrennung gebildete CO₂ wird von einem Gasstrom weitergetragen zu einem an sich bekannten Gasanalysator 11, der den Gehalt des Gasstromes an CO₂ kontinuierlich mißt und auf einen Schreiber 12 bzw. auf andere Geräte überträgt. Besonders bewährt hat sich ein gasanalytisches Gerät auf der Basis der Ultrarot-Absorption des CO₂. Selbstverständlich können aber auch andere Vorrichtungen verwendet werden, sofern sie eine hinreichende Meßempfindlichkeit haben. Der registrierte CO₂-Gehalt ist das erstrebte Maß für die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff im Meßwasser.

Als Trägergas wird vorzugsweise Luft benutzt, die mit einer Pumpe 13 angesaugt und in gleicher Richtung wie das zu untersuchende Wasser durch die ganze Apparatur geleitet wird. Das mit alkalischem Material wie Natronkalk oder Natronasbest gefüllte Rohr 14 dient der Entfernung von CO₂ aus der verwendeten Luft, deren Durchfluß mit einem Nadelventil 15 reguliert und mit einem Strömungsmesser 16 gemessen wird. Mit Hilfe eines weiteren Ventiles 17 und eines weiteren Strömungsmessers 18 wird ein Teilstrom der Luft durch das Entgasungsrohr 2 geleitet, um die als CO₂ vorliegenden anorganischen Kohlenstoffbestandteile der Wasserprobe auszutreiben.

Beim Verlassen des Ausgasungsrohres 3 enthält der Luftstrom außer CO₂ auch einen Teil der flüchtigen organischen Substanzen. Um auch

diese flüchtigen Substanzen bei der Messung im Gasanalysator mit zu erfassen, wird der Luftstrom zum Eingangsstutzen der Luftpumpe 13 zurückgeleitet. Dadurch können die flüchtigen organischen Substanzen nicht nach außen gelangen und werden schließlich mitverbrannt und mitgemessen. Das ausgegaste anorganische CO_2 hingegen wird im Absorptionsrohr 14 aus dem Gaskreislauf entfernt. Durch Umstellen des Hahnes 19 kann die Luft auch alternativ nach außen geleitet werden, so daß die flüchtigen organischen Verbindungen nicht mitgemessen werden. Die Differenz zwischen den Meßergebnissen bei den beiden verschiedenen Stellungen des Hahnes 19 ist ein Maß für die flüchtigen organischen Stoffe.

Auch die durch die Verbrennungsapparatur und durch den Gasanalysator gelangende Luft wird erfindungsgemäß vorzugsweise zum Eingangsstutzen der Luftpumpe zugeführt. Diese Kreislauf-führung auch der Trägerluft hat gegenüber einer Nichtrückführung den Vorteil, daß das Kreislaufgas im Gegensatz zur ungereinigten normalen Luft völlig frei von organischen Verunreinigungen ist, die ja die Messung stören würden. Außerdem ist die rückgeführte Luft auch arm an CO_2 , so daß die CO_2 -Absorptionspatrone 14 geschont wird. Einer allmählichen Verarmung von O_2 in der Kreislauf-luft wird dadurch begegnet, daß noch eine Verbindung 20 nach außen offengehalten wird. Sie gewährleistet einen Druckausgleich und auch einen kleinen, aber ausreichenden Stoffaustausch mit der Atmosphäre. Bei extremen Ansprüchen an die Genauigkeit der Messung kann bei 20 noch ein mit Verbrennungskatalysator gefülltes und auf etwa 600 °C erhitztes Rohr angeschlossen werden, damit organische Verunreinigungen der Atmosphäre auf keinen Fall in die Apparatur gelangen und die CO_2 - Messung beeinflussen können.

Die Ausgasungsvorrichtung 2 besteht erfindungsgemäß aus einem Glasrohr, an dessen Innenwand eine Schicht von Glasgranulat 0,1 - 0,5 mm angesintert ist. Das Wasser sickert in dieser Sinterschicht

nur langsam nach unten und bietet der im Rohrrinnern nach oben strömenden Luft eine große Oberfläche dar. Aufgrund dieser großen Austauschfläche, verbunden mit einer gewissen Turbulenz des durchsickernden Wassers ist mit einem Rohr von 30 cm Länge und 8 mm \varnothing eine CO₂-Ausgasung von mehr als 99,9 % gewährleistet. Grundsätzlich können auch andere Austauschvorrichtungen verwendet werden, die einen ausreichenden Stoffaustausch gewährleisten.

Die Poren der Fritte 3 sind stets vollständig mit Wasser gefüllt. Damit ist erfindungsgemäß eine völlig dichte Trennung zwischen dem der CO₂-Ausgasung dienenden Luftstrom und dem in den Verbrennungsraum gelangenden Luftstrom gegeben. Um jedoch einen Stau des Aufgabewassers über der Fritte zu vermeiden, ist die Zwischenkapillare 4 angebracht. Sie ist mit einer Länge von 20 bis 80 mm und einem Durchmesser von 0,5 - 1 mm so dimensioniert, daß ihre Saugkraft und Sauggeschwindigkeit ausreicht, um bei Wasseraufgaben zwischen 0 und etwa 2 ml/h den Raum über der Fritte stets wasserfrei zu halten, ohne jedoch die Poren der Fritte selbst leerzusaugen

Eine Schwierigkeit beim Betrieb der bisher beschriebenen Anordnung liegt darin, daß der Auftropfstelle im Verdampfungsgefäß 5 von dem ständig auftropfenden Wasser relativ viel Wärme entzogen wird, deren Nachlieferung gesichert sein muß. Eine Abkühlung der Auftropfstelle und ihrer Umgebung auf eine wesentlich unter 600 °C liegende Temperatur würde die restlose Verbrennung der nach der Verdampfung des Wassers zurückbleibenden organischen Substanzen erschweren oder unmöglich machen. Diese lokale Abkühlung wird erfindungsgemäß dadurch vermieden, daß im Verdampfungsgefäß ein massiver Körper 21 aus einem gut wärmeleitenden Metall, vorzugsweise aus Silber, untergebracht ist, der gegenüber und in unmittelbarer Nähe der Heizwicklung 6 eine relativ zur Auftropfstelle große Oberfläche hat, so daß ständig genügend Wärme durch metallische Wärmeleitung von dieser Oberfläche zur Auftropfstelle transportiert wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei Verwendung

109809/0885

von Silber und bei einem Durchmesser der Auftropfstelle von 2 cm und einem Durchmesser der über der Heizwicklung liegenden Fläche von 6 cm die lokale Abkühlung so weit vermieden wird, daß keine Rußbildung und keine unvollständige Verbrennung auftritt.

Da die Verdampfung des zugegebenen Wassers mit jedem auftretenden Tropfen sehr plötzlich erfolgt, entstehen im System kleine Druckstöße, verbunden mit einem etwas ungleichmäßig pulsierenden Gasstrom in Richtung Gasanalysator. Um dennoch im Gasanalysator selbst einen hinreichend gleichmäßigen Gasstrom und damit eine ruhige CO_2 -Anzeige zu erhalten, werden die Druck- und Strömungsstöße erfindungsgemäß dadurch abgemildert, daß die Hauptmenge des Gases im Bypass am Gasanalysator vorbeigeleitet wird. Das optimale Verhältnis Bypassströmung-/Analysatorströmung ist von der Tropfenfolge und von der Luftströmungsgeschwindigkeit abhängig und wird mit Hilfe des Mischventiles 22 so eingestellt, daß die CO_2 -Anzeige gerade nicht mehr mit der Tropfenfolge des Meßwassers pulsiert.

Die Aufgabegeschwindigkeit des Meßwassers muß, ebenso wie die des Trägergases, genau definiert sein, da das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeiten Wasser/Luft direkt proportional in die Meßempfindlichkeit der Anordnung eingeht. Es wird vorzugsweise mit einem Meßwasserdurchfluß zwischen etwa 10 - 100 ml/h und mit einem Trägergasdurchfluß zwischen etwa 100 l/h und 5 l/h gearbeitet. Bei diesen Strömungsverhältnissen geht aufgrund des HENRY-DALTON'schen Gesetzes in jedem Falle praktisch das gesamte bei der Verbrennung gebildete CO_2 in das Trägergas, während nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil im Wasser bleibt und über den Siphon 10 aus dem System ausgetragen wird.

Es gilt also die Bilanzgleichung

$$C_w \cdot V_w = C_G \cdot V_G$$

109809/0885

Die zu untersuchende Wasserprobe wird in ein einseitig geschlossenes Rohr 29 gegeben: die Dosierkapillare 1 ist mit einem Rohr verbunden, welches über das Vorratsrohr 29 übergestülpt wird. Über der Dosierkapillare herrscht auch bei dieser Anordnung stets ein definierter Druck, welcher durch den Wasserspiegel 31 definiert ist, unabhängig vom allmählich absinkenden Wasserspiegel 32. Damit ist die Dosierung durch die Kapillare 1 konstant.

Durch das Zusammenwirken der beschriebenen Maßnahmen bzw. Apparateteile wird die fehlerfreie kontinuierliche Arbeitsweise der ganzen Apparatur und damit auch das Vermeiden der prinzipiellen Mängel der diskontinuierlich arbeitenden Vorrichtungen nach dem bisherigen Stand der Technik erreicht.

Ein weiterer Vorteil der kontinuierlichen Arbeitsweise ist der größere Einsatzbereich, z.B. zur kontinuierlichen Betriebsüberwachung in Wasser- und Abwasserwerken sowie zur registrierenden Gewässerkontrolle. Die bisher nicht erreichte Meßempfindlichkeit erlaubt weiterhin den Einsatz als schreibenden Detektor bei der analytischen Säulenchromatographie.

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

- 1.) Vorrichtung zur Bestimmung des Gehaltes an organischen Stoffen in Wasser durch Verdampfen des Wassers, Verbrennung der organischen Substanzen und Bestimmung des gebildeten CO_2 mit einem angeschlossenen Gasanalysator, gekennzeichnet durch eine CO_2 -Ausgasungsvorrichtung (2), eine als Gasabschluß dienende Fritte (3) mit Kapillare (4), einen metallischen wärmeleitenden Auftropfkörper 21, einen Verdampfungs- und Verbrennungsraum 5, einen Nachverbrennungsraum 7 und einen Kondensator 9, wobei alle Teile so dimensioniert und angeordnet sind, daß eine kontinuierliche Wasserzugabe und Messung möglich ist.
- 2.) Vorrichtung nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgasungsvorrichtung (2) ein Glasrohr mit einem auf die Innenwand aufgesinterten Glasgranulat verwendet wird.
- 3.) Vorschlag nach Anspruch 1.) und 2.), dadurch gekennzeichnet, daß die Einbringung des zu untersuchenden Wassers in die eigentliche Verbrennungsapparatur über eine Trennfritte (3) mit einer angeschlossenen Kapillare (4) erfolgt, wobei diese einen Durchmesser von 0,5 - 1 mm und eine Länge zwischen 2 und 8 cm hat.
- 4.) Vorrichtung nach Ansprüchen 1.) bis 3.), dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetransport von der Heizwicklung zur Auftropfstelle durch Wärmeleitung in einem metallischen, vorzugsweise silbernen Auftropfkörper geschieht.
- 5.) Vorrichtung nach Ansprüchen 1.) bis 4.), dadurch gekennzeichnet, daß der Kondensator (9) mit einem hydrophilen Füllkörper, vorzugsweise mit Raschigringen aus Glas, gefüllt ist.
- 6.) Vorrichtung nach Ansprüchen 1.) bis 5.), dadurch gekennzeichnet, daß die als Trägergas dienende Luft weitgehend im Kreislauf geführt wird.

109809/0886

- 7.) Vorrichtung nach Ansprüchen 1.) bis 6.), dadurch gekennzeichnet, daß die zur CO_2 -Ausgasung dienende und die flüchtige organische Substanzen enthaltende Luft alternativ im Kreislauf geführt oder abgeblasen wird.
- 8.) Vorrichtung nach Ansprüchen 1.) bis 7.), dadurch gekennzeichnet, daß das Meßwasser durch kontinuierliche Dosierung an organischer Säure auf einen pH-Wert unter 4,5 angesäuert wird.
- 9.) Vorrichtung nach Anspruch 8.), dadurch gekennzeichnet, daß als Säure Salpetersäure verwendet wird.
- 10.) Vorrichtung nach Ansprüchen 8.) und 9.), dadurch gekennzeichnet, daß auch ein vor der Dosierkapillare 1 überlaufender Teilstrom mit angesäuert wird.

¹⁹
Leerseite

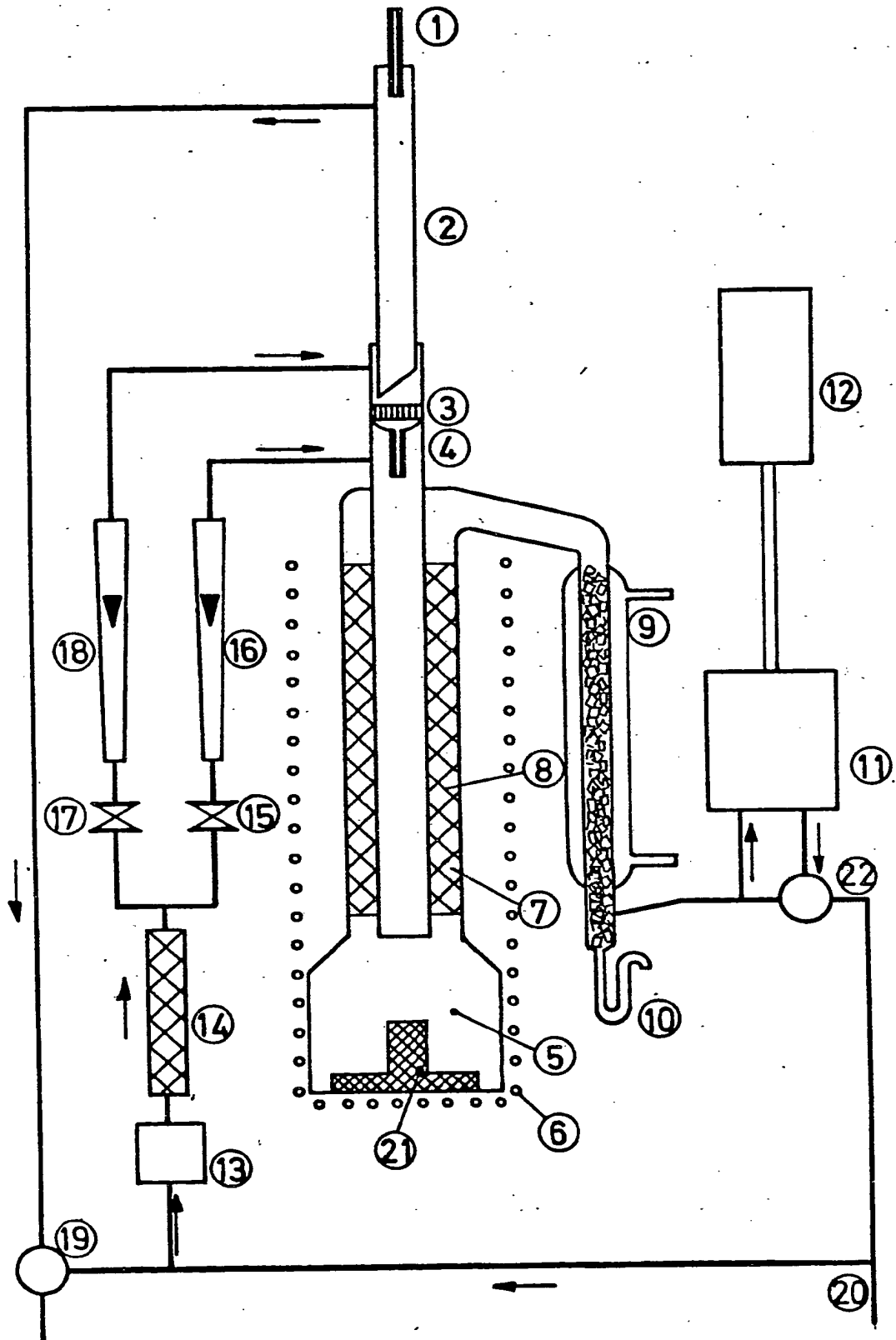
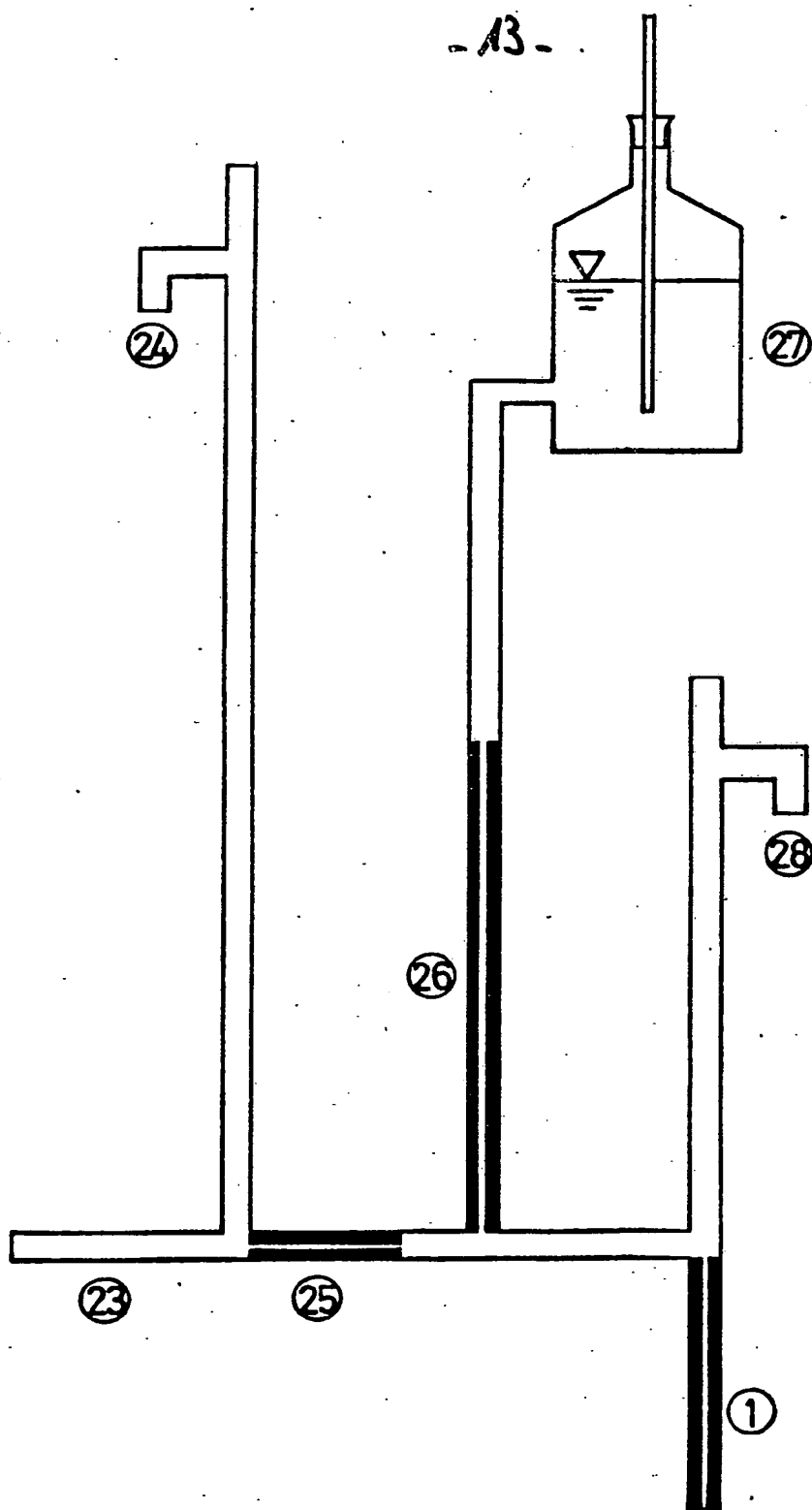


Abb. 1

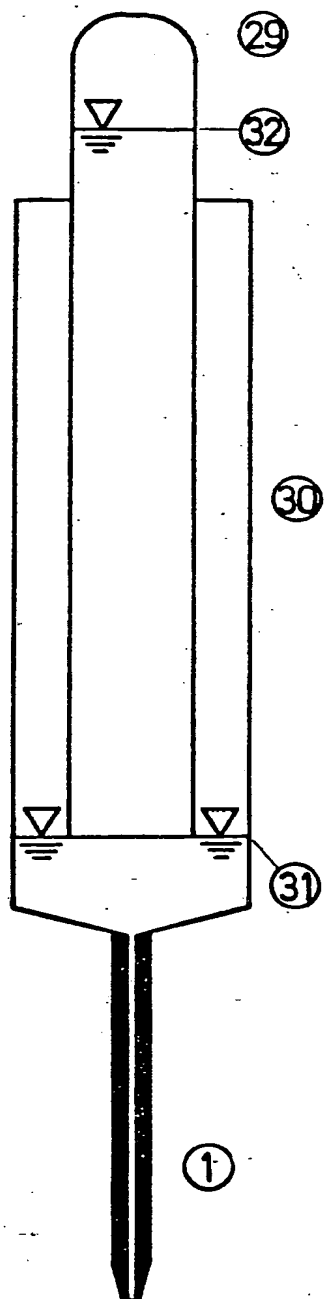
109809/0885

- 13 -

Abb. 2

109809/0885

- 14 -

Abb. 3

109809/0885